

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-069091

(43)Date of publication of application : 25.04.1983

(51)Int.Cl.

B41M 5/18

(21)Application number : 56-169035

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.10.1981

(72)Inventor : MAEKAWA SEIICHI
OGATA YASUHIRO

(54) HEAT SENSITIVE RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a heat sensitive recording paper which affords a clear and high density recording even in a high speed operation without sticking, piling or the like by applying a heat sensitive color developing layer on a base paper with a low density while the coated surface thereof is large in the optical contact rate.

CONSTITUTION: A wood pulp such as LBKP is beaten at 300W400cc in terms of Canada standard freeness and made a paper with addition of a filler, a sizer and the like. The paper is pressed to make a wet paper with a water content 50W 70% generally, which is pressed dry preferably with a Yankee dryer to finish a base paper whose coated surface is more than 15% in the optical contact rate with a density of less than 0.9g/cm³. Then, for example, a coat liquid in which a heat sensitive color developing material made up of an electron donating colorless dye and an electron accepting compound is dispersed in the form of fine particles is applied on the base paper to produce the intended recording paper having a heat sensitive color developing layer. The base paper is preferably 15W25g/m² in cobb size.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—69091

⑫ Int. Cl.³
B 41 M 5/18

識別記号

庁内整理番号
6906—2H

⑬ 公開 昭和58年(1983)4月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 感熱記録紙

⑯ 特 願 昭56—169035
⑰ 出 願 昭56(1981)10月22日
⑱ 発 明 者 前川征一
富士宮市大中里200番地富士写

真フィルム株式会社内
⑲ 発 明 者 緒方安弘
富士宮市大中里200番地富士写
真フィルム株式会社内
⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 感熱記録紙

2. 特許請求の範囲

密度0.99/cm²以下で、塗布される面の
光学的吸収率が1.5以上の厚紙に、感熱発色層
を塗布したことを特徴とする感熱記録紙。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱ヘッド、熱ペンなどによる記録を
行なう感熱記録紙に関するものであり、特に熱ヘ
ッドと感熱発色層とのスタイキング、熱ヘッド
へのバイリングがなく、高速記録においても、鮮
明で濃度の高い記録が得られる感熱記録紙に関す
るものである。

近年、ファクシミリ、プリンターなどの発達に
伴って、特に、特公昭47—10000などに記
載されているようなクリスタルバイオレットラク
トンなどの無色染料とフェノール化合物を塗布し
た感熱記録紙と熱ヘッドとの組合せによる感熱記
録方式が、これらの装置に広く採用されている。

この感熱記録方式は、記録紙が一次発色であり、

現像が不要、記録装置が簡易化できる、記録紙、
記録装置のコストが安い、ノンインパクトであり、
騒音がない、などの多くの利点があり、低速の記
録方式としての地位を確立した。しかし、感熱記
録の大きな欠点は、静電記録などの他記録方式に
比して記録速度が遅いことであり、採用範囲が高
速記録に及んでいないのが現状である。

感熱記録において、高速記録が出来ない最も大
きな原因は、熱ヘッドとこれに接触する感熱記録
紙の間の熱伝導が充分に行なわれず、充分な記録
濃度を得られないことである。ドット状の電気熱
抵抗素体が集合した熱ヘッドは記録信号により発
熱し、熱ヘッドに接触している感熱発色層を加熱、
発色させる。鮮明で濃度の高い記録を得るため
には、ドット再現性の良いこと、即ち、熱ヘッドと
感熱発色層がなるべく密着して、熱伝導が効率的
に行なわれ、高速記録信号に完全に対応して、感
熱発色層上に完全に発色した、熱ヘッドのドット
発熱体の形状に対応したドットが形成されることが
必要である。しかし、現状では、熱ヘッドで発

生する熱量の数パーセントが感熱発色層に伝達されるに過ぎず、熱伝導の効率は極めて低い。

熱ヘッドと感熱発色層がなるべく密着するように、感熱発色層の平滑性を向上させる方法がいくつか提案されている。

特公昭 ホ 57-20142号には、感熱発色層の表面をベツク平滑度で200~1000秒に表面処理することが記載されている。特開昭 ホ 47-13255号には、ベツク平滑度200~1000秒では5~6ミリ秒程度の熱パルスにしか対応できず、1ミリ秒以下の高速記録には、感熱発色層の表面をベツク平滑度で1000秒以上に平滑化処理することが必要であると記載されている。ベツク平滑度を1000秒以上にすると、圧力により発色カブリが発生するため、使用する原紙をあらかじめ、ベツク平滑度500秒以上に平滑性を向上させて、発色カブリを防止している。特開昭 ホ 47-13608号では、感熱発色層表面の表面あらさRaを $1.5\mu\text{m}$ 以下、光沢度を25以下にすることが記載されている。

カレンダー処理のもう一つの欠点は、圧力による発色カブリが発生し、記録紙の地肌部分の濃度が大きくなってしまうことである。

また、スーパーカレンダーにより、例えば、ベツク平滑度1000秒以上に平滑性を向上しても必ずしも記録濃度は向上せず、微少な昇量のムラが強調されて、熱ヘッドとの密着が低下し、かえって記録濃度が最大値より低下してしまう場合もある。

原紙または感熱紙のカレンダー処理により、平滑性を向上させると、厚味が減少し、感熱発色層及び原紙の密度が向上する。このことは感熱発色層及び感熱発色層と接する原紙層の空隙率が減少することであり、感熱発色層の熱伝導は若干、良好化する面はあるが、記録時熱溶融した物質が、感熱発色層表面から、感熱発色層及び隣接する原紙層を通して、内部に浸透することが妨げられ、感熱発色層表面に熱溶融物質が多く残り感熱発色層のスタイプキング、熱ヘッドのバイリングの原因となると考えられる。

以上述べた平滑性を向上させるための従来技術はいずれもスーパーカレンダー、マシンカレンダー、グロスカレンダーなどのカレンダー処理のみで感熱発色層の平滑性を向上させている。カレンダー処理は、原紙のみ、または原紙及び感熱紙、または感熱紙のみに行なわれる。これらのカレンダー処理により、平滑性を向上させた感熱紙は、平滑性が向上して記録濃度が向上するほど、スタイプキング、バイリングが増加するので、実際には、平滑性を適当なレベルに抑えて、記録濃度とスタイプキング、バイリングを適当にバランスさせている。従来技術では、平滑性のレベルをどこにおいても、記録濃度または記録安定性の点で高速記録用には実用性がない。

スタイプキングとは、熱ヘッドと感熱発色層が接合し、剝離音が発生したり、ドット再現性が低下したりする現象であり、バイリングとは感熱発色層の熱溶融物が熱ヘッドに堆積して、記録濃度、ドット再現性の低下をおこす現象であり、いずれも安定した記録を妨害する現象である。

以上のように、カレンダー処理による感熱発色層の平滑化、記録濃度向上は、必然的に、スタイプキング、バイリング、発色カブリに結びつき、両者を満足させることは困難であり、現状では、スタイプキング、バイリングを少なくして、安定記録性能に重点を置かざるを得ず、高速記録では充分な記録濃度が得られていない。

本発明者等は、以上述べたような相反する点を解決し、スタイプキング、バイリングなしに、高速で、鮮明な濃度の高い感熱記録紙を得るため、感熱紙に使用する原紙の平滑性が極めて重要である点に着目して、鋭意、研究を行なった結果、密度が $0.99/\text{cm}^3$ 以下で、光学的接触率が15%以上の面を有する原紙を使用すると、極めて優れた高速記録適性を有する感熱紙が得られることを発見した。

光学的接触率とは、紙にプリズムを圧着して、その接触率を光学的に測定した値であり、原理的にも、熱ヘッドと感熱紙の密着の程度の目安として、適切な測定値であると考えられる。

測定原理は「光学的接触法を中心とした紙の印刷平滑度の測定法」藤本典平著、大蔵省印刷局研究所報告第29巻第2号6/3〜6/22頁(昭和52年9月)に記載されている。測定装置としては、例えば東洋精機製作所製、動的印刷平滑度測定装置が使用できる。本発明における光学的接触率は、紙へのプリズムの加圧 $1.5\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、加圧後10ミリ秒後に測定、測定波長 $0.5\mu\text{m}$ の条件下で測定した値である。

本発明に使用する密度 $0.99/\text{cm}^3$ 以下、塗布される面の光学的接触率 1.5 以上の原紙は、プレス後の湿紙または水分を含ませた紙を平滑な金属表面に圧着して乾燥することにより得られる。この方法によれば、カレンダー処理のように密度が大きくならずに、光学的接触率の大きな原紙を得ることができる。最も好ましい製造法は、ヤンキードライヤーを有する抄紙機を使用して、プレス後の水分 $40\sim70\%$ の湿紙をヤンキードライヤーに圧着して、水分 1.5% 以下に乾燥する方法である。多筒ドライヤーで抄紙した光学的接触率

が 1.5 以下の原紙であつても、水を塗布または含浸して、水分 20% 以上とし、ヤンキードライヤーに圧着して、水分 1.5% 以下に乾燥することによつても本発明の原紙は得られる。また、原紙の光学的接触率を更に向上させるために、ヤンキードライヤーへの圧着の前に、顔料、高分子接着剤などよりなる液を塗布またはスプレーしても良い。

原紙の光学的接触率が大きくても、塗布によつて光学的接触率が大幅に低下してしまうのでは、光学的接触率の大きな原紙を使用する意味はない。しかし、本発明の原紙は塗布による光学的接触率の低下が少ないため、密度を大きくせずに光学的接触率の大きな感熱紙が得られる。水性塗液の塗布による平滑性即ち光学的接触率の低下の一つの目安は原紙の水浸伸度である。本発明のヤンキードライヤーで乾燥した原紙は、横方向の水浸伸度が 3.5% 以下と極めて小さく、塗布後の原紙の乾燥収縮による光学的接触率の低下が少ない。したがつて、強力なカレンダー処理をしなくても、

光学的接触率の大きな感熱発色層を有する感熱紙が得られる。これに対して、多筒ドライヤーで乾燥した普通の原紙は横方向の水浸伸度が $3\sim6\%$ であり、塗布による光学的接触率の低下が大きく、強力なカレンダー処理を必要とし、密度が大きくなり、ステイツキング、バイリングが増加する方向になってしまう。

また、水浸伸度の少ない原紙を使用した感熱紙は、記録時の加熱による感熱発色層に接する原紙表面の収縮が少なく、熱ヘッドとの記録時の密着が良好である。水浸伸度は、J.TAPPI No. 27mにより測定した値である。

本発明のヤンキードライヤーで圧着、乾燥した原紙は極めて高い光学的接触率を持つにも拘らず、空隙率は大きい。例えば、光学的接触率 26.1% の本発明の原紙の空隙率は 50% であるが、光学的接触率 21.5% の多筒ドライヤー乾燥し、スーパー掛けした加工原紙の空隙率は 37% である。空隙率は下記の式より計算される。

空隙率 $=1-(\text{紙の見掛けの密度}/\text{紙の真の密度})$

見掛けの密度は、坪量及び $18\text{ P-}5/18$ による厚みの測定値から計算した。真の密度は 1.5 とした。原紙の空隙率が大きいことは、感熱発色層に接する原紙層が良く、感熱発色層の熱発色物質を吸収し、ステイツキング、バイリングを発生しにくくしていることを示している。

多筒ドライヤーで乾燥した普通の原紙を使用した感熱紙で、高い記録濃度を得ようとすると、あらかじめ原紙をカレンダー処理する必要があり、原紙の密度は $0.99/\text{cm}^3$ 以上となつてしまうが、本発明の原紙を使用すれば、原紙の密度 $0.99/\text{cm}^3$ 以下で、高い光学的接触率の原紙が得られ、この原紙を使用することにより、高い記録濃度の感熱紙が得られる。

本発明の原紙は、空隙率 40% 以上、密度 $0.99/\text{cm}^3$ 以下で、光学的接触率が 1.5 以上あり、記録濃度が高く、ステイツキング、バイリングのない感熱紙が、本発明の原紙の使用により得られる。

透気度及び吸気度も、原紙の熱発色物質吸収

力即ち、ステイツキング、バイリング防止能力の目安である。本発明の原紙は、光学的接触率1%以上で、なお且つ、透気度が低く、透気度(sec.)を坪量(g/m^2)で割った値が2以下である。光学的接触率1.5%と密度0.95 g/cm^3 の多節ドライヤー乾燥し、スーパー掛けした原紙の透気度を坪量で割った値は、2.5を示す。

また、吸油度は、本発明の原紙が300秒以下に対して、前記のスーパー掛けした原紙は350秒である。

本発明の原紙は、光学的接触率が高いが、透気度、吸油度は低く、やはりステイツキング、バイリング防止能力が優れていることを示している。

透気度はJIS P-8107、吸油度はJIS P-8130(1963)により測定した値である。

光学的接触率36.1%の本発明の原紙のベック平滑度は100秒以下で、この原紙に塗布した感熱紙は、ベック平滑度が300秒以下と低いにも拘らず、ベック平滑度250秒の多節ドライヤー

乾燥した原紙に塗布したベック平滑度300秒の感熱紙より、高速での記録濃度が高く、ベック平滑度が必ずしも、記録濃度の目安でないことを示している。

感熱紙の平滑性を向上させるため、原紙の平滑性を向上させる一つの方法として、パルプの叩解を進める方法がある。例えば、特開昭56-14191では、パルプのカナダ標準伊水度は350 cc以下にして、密度0.95 g/cm^3 以上とした紙を原紙に使用することが記載されている。しかし、叩解を進めることは、原紙の密度を向上させ、空隙率を減少させることであり、ステイツキング、バイリング防止の点からは好ましくない。本発明の原紙は、ヤンキードライヤーへの圧着、乾燥により、平滑性が付与されるため、カナダ標準伊水度は300 cc以上の原紙であつても、十分な平滑性が得られる。好ましいカナダ標準伊水度は300~400 ccである。空隙率を大きくしたい場合には、カナダ標準伊水度400 cc~未叩解であつても光学的接触率1%以上の原紙が得られる。

原紙の光学的接触率は1%以上あれば、従来、使用されてきた多節ドライヤー乾燥原紙よりも記録濃度の高い感熱紙が得られるが、高速記録での高い記録濃度が要求される場合には、光学的接触率が30%以上の原紙を使うことが望ましい。更に好ましくは35%以上の原紙を使うことである。

本発明の原紙は、NBKP、LBKP、NBSP、LBSPなどの木材パルプを使用して抄紙される。また、合成パルプを混抄して原紙の空隙率を増加させることも可能である。クレー、タルク、炭酸カルシウム、尿素樹脂微粒子などの増料、ロジン、アルケニルコハク酸、アルキルケテンダイマー、石油樹脂などのサイズ剤、硫酸バンド、カチオン性ポリマーなどの定着剤を必要に応じて、パルプに添加して抄紙しても良い。また、炭酸カルシウム、合成アルミニウムセリケートなどの顔料、でんぷん、ポリビニルアルコール、SBRラテックスなどの高分子接着剤を透気度を坪量で割った値が2、吸油度が300秒を越えない範囲でサイズプレスなどで塗布しても良い。また、原紙の裏面

に、カール防止、感熱発色層の経時変化防止のための塗布液などを塗布しても良い。

ステキヒトサイズ度0秒のサイズ剤無添加の原紙も使用できるが、サイズ剤を添加して、コブサイズ度15~35 g/m^2 にすることが望ましい。ヤンキードライヤーで圧着、乾燥した原紙を、スーパーカレンダー、マシンカレンダー、グロスカレンダーなどで処理して、更に光学的接触率を向上させても良い。多節ドライヤー乾燥した原紙にくらべて、低い密度でも高い光学的接触率が得られる。

本発明でいう感熱塗液とは、水を分散媒とし、感熱発色染料を微粒子分散させたものを言い、具体的には、ポリビニルアルコール水溶液中に、クリスタルバイオレットラクトンの如き電子供与性無色染料と、3,5-ジビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの如き電子受容性化合物を数10 μ m以下の微粒子として分散させたものなどがありこれらの製法については、特公開55-14039、特開昭55-79492、特開昭55-1

4.3.1等に記載されている。感熱塗液中に含有される分散粒子は、体積平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下、さらには $0.1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。その理由は、一般に感熱発色層は、 1 ないし $10\mu\text{m}$ の厚さで塗工されることが多く、粗大粒子が含有されていると、本発明の原紙を用いても十分な平滑性が得られないからである。

以下実施例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。

本発明により、

(1) 光学的接触率の高い原紙を使用することにより、熱ヘッドとの密着が良好な感熱発色層を有し、高速記録でも鮮明で濃度の高い記録が可能な感熱記録紙が得られた。

(2) 光学的接触率の高い原紙を使用することにより、強度のカレンダー処理による原紙および/または感熱紙の平滑化が不要となり、原紙層及び感熱発色層の空隙率が高くなつて、記録濃度が低いにも拘らずステイフキング、バイリング、発色カブリの発生しない感熱記録紙が得られた。

$2\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、再度、ヤンキードライヤーに圧着し、水分 8% 迄乾燥し、マシナカレンダーを掛けた。

比較例 1

LBKP 100部をカナダ樹液水度 330 ccに溶解して、ロシン1部、硫酸バンド2部を添加して、長網抄紙機で坪量約 $300\text{g}/\text{m}^2$ の原紙を抄紙した。プレス部を通過した塗紙を表面温度 $100\sim 130^\circ\text{C}$ を多能ドライヤーで水分 8% 迄乾燥し、マシナカレンダーを掛けた。

比較例 2

比較例1の原紙にスーパーカレンダー掛けを行なった。

実施例及び比較例の原紙に、感熱塗液を塗布した。この感熱紙に感熱記録を行ない、記録濃度を測定した。感熱塗液の製造法、塗布法は以下に述べる。

第1表に原紙の特性、第2表に感熱紙の特性を記載する。実施例1、2の原紙を使用した感熱紙は、比較例1、2の原紙にくらべて記録濃度が高

(3) 光学的接触率の高い原紙を製造するために採用したヤンキードライヤー乾燥法は、原紙の水浸伸度も小さくして、塗布時及び熱記録時の光学的接触率の低下を少なくしているため、熱ヘッドとの密着が良好な感熱発色層を有する感熱紙が得られた。

以下、実施例について説明する。

実施例 1

LBKP 100部をカナダ樹液水度 330 ccに溶解して、ロシン1部、硫酸バンド2部を添加して、長網抄紙機で坪量約 $300\text{g}/\text{m}^2$ の原紙を抄紙した。プレス部を通過した塗紙のワイヤ面を表面温度 120°C のヤンキードライヤーに圧着し、水分 8% 迄乾燥し、マシナカレンダーを掛けた。

実施例 2

実施例1と同様にして製造した原紙に、炭酸カルシウム100部と酸化でんぷん 50 部よりなる塗布液をビルブレッドコーターで、感熱塗液が塗布されるヤンキードライヤー圧着面に固型分で 2

く、ドット再現性が優れていた。また、比較例2の原紙を使用した感熱紙が、ステイフキングをおこすのに対して、実施例1、2の原紙を使用した感熱紙は、ステイフキングを全くおこさなかった。感熱塗液の製造法

クリスタルバイオレットラクトン $20\text{K}\Phi$ を10gポリビニルアルコール(ケン化度 85% 重合度 500)水溶液とともに 300g ボールミル中で一昼夜分散した。同様に、 2 、 2 ービス(4-ヒドロキシフェニル)プロペン $20\text{K}\Phi$ を10gポリビニルアルコール水溶液とともに 300g ボールミル中で1昼夜分散した。両分散液を、クリスタルバイオレットラクトンと 2 、 2 ービス(4-ヒドロキシフェニル)プロペンの比が $1:1$ 重量比となるように混合し、さらに混合液 $20\text{K}\Phi$ に対し、 $5\text{K}\Phi$ の軽微性炭酸カルシウムを添加、十分に分散させて塗液とした。

感熱塗液の塗布法

エアナイフコーターで原紙の片面に固型分で $6\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 50°C の熱風

ドライヤー中で乾燥し、マレンカレンダーを掛け
た。実施例1, 2の原紙は、ヤンキードライヤー
を圧着した面に、比較例1, 2の原紙はフェルト
面に塗液を塗布した。

感熱紙の記録法

記録速度ノット当りミリ秒、記録密度主走
査方向3ノット/mm、副走査方向6ノット/mm、
熱ヘッドのエネルギー50ミリジュール/mm²で
ペタ発色を行なった。記録濃度は610nmの反
射濃度を測定した。

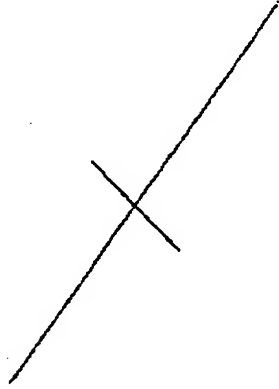


表1 実施例と比較例の特性

| 原紙 | 坪量 (g/m ²) | 厚み (μ) | 密度 (g/cm ³) | 光学的反 射率(%) | 水吸伸度 ヨコ(%) | 透気度 坪量 | 吸伸度 (sec) | ベック平均 濃度(sec) |
|------|---------------------------|-----------|----------------------------|---------------|---------------|-----------|--------------|------------------|
| 実施例1 | 31.8 | 70 | 0.78 | 36.1 | 1.40 | 0.35 | 10 | 93 |
| 実施例2 | 34.0 | 70 | 0.77 | 37.7 | 1.63 | 0.36 | 19 | 175 |
| 比較例1 | 50.6 | 62 | 0.83 | 4.3 | 4.63 | 0.87 | 38 | 72 |
| 比較例2 | 50.3 | 53 | 0.95 | 21.5 | 4.80 | 2.65 | 380 | 720 |

表2 感熱紙の特性

| 使用原紙 | 記録濃度 | ドットの物理性 | スクレイミング | 水吸伸度 ヨコ(%) | ベック平均濃度 (sec) |
|------|------|---------|---------|---------------|------------------|
| 実施例1 | 1.30 | 優 | なし | 1.83 | 180 |
| 実施例2 | 1.38 | 優 | なし | 1.98 | 337 |
| 比較例1 | 0.82 | 不良 | なし | 4.80 | 133 |
| 比較例2 | 0.95 | 良 | あり | 5.04 | 900 |

手続補正書(方式)

昭和57年3月17日

特許庁長官 島田 春 樹 殿

1. 事件の表示 昭和56年 特願 第169035号
2. 発明の名称 感熱記録紙
3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 貢



連絡先 〒106 東京都港区西新町2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2237

51.5.18

特開昭58- 69091(7)

4. 補正指令書の日付 昭和56年2月4日

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容

明細書の挿入(内容に変更なし)を提出致します。